

000994930

WPI Acc No: 73-72211U/197347

Polyurethane elastomer compsn - of improved whiteness/attention

Patent Assignee: ASAHI CHEM IND CO LTD (ASAH)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Main IPC

JP 73038470 B

Week

197347 B

Priority Applications (No Type Date): JP 6915428 A 19690303

Abstract (Basic): JP 73038470 B

Title compsn contain >=1 phosphonium salt in which a hydroxyalkyl gp is attached to the P atom. eg tetrakis (hydroxymethyl)phosphonium chloride, bromide, formate, acetate etc. in amt. 0.01-5 wt.% based on polyurethane. Compsn also has improved light resistance and antistatic props.

Title Terms: POLYURETHANE; ELASTOMER; COMPOSITION; IMPROVE; WHITE; RETAIN

Derwent Class: A25; E11; F01

File Segment: CPI

?S PN=JP80082181

S5 0 PN=JP80082181

?T S5/5/1

5/5/1

>>>Item 1 is not within valid item range

?T S5/5/1

5/5/1

>>>Item 1 is not within valid item range

?S PN=JP55082181

S6 1 PN=JP55082181

?T S6/5/1

6/5/1

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

002537704

WPI Acc No: 80-55729C/198032

Antistatic agent for synthetic resins - comprises phosphonic acid ester(s) of alcohol(s) and fatty acids and/or their sodium salts

Patent Assignee: MIYOSHI YUSHI KK (MIYO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Main IPC

JP 55082181 A 19800620

JP 87016968 B 19870415

Week

198032 B

198718

特開昭55-82/81

Priority Applications (No Type Date): JP 78154597 A 19781216

Abstract (Basic): JP 55082181 A

Antistatic agent (I) comprises phosphonic acid or sodium phosphonate esters of (a) the mixed fatty acids comprising (1) 0-70 wt.% of 10-24C straight chain satd. fatty acids and (2) 30-100 wt.% of 10-24C side chain satd. fatty acids contg. 1-6C alkyl branched chain and (b) 2-30C monovalent alcohols. (I) is stable to heat, light and is durable and exerts excellent antistatic effect.

In prepn. of (I) (a) and (b) e.g. ethyl alcohol, stearyl alcohol, are directly hydrated and condensed or lower alkyl esters of (a) and (b) are ester-exchanged. The alkyl ester of the fatty acid is reacted in dry O2 introduced in the presence of PCl3. The reaction mixt. is hydrolysed, washed with hot water so as to remove inorganic phosphoric acid to obtain the phosphonic acid deriv.

The deriv. is dissolved in an alcohol, neutralised with 5% alcoholic NaOH soln. and sepd. from the alcohol to obtain the Na.

Title Terms: ANTISTATIC; AGENT; SYNTHETIC; RESIN; COMPRISE; PHOSPHONIC; ACID; ESTER; ALCOHOL; FATTY; ACID; SODIUM; SALT

Derwent Class: A60; E17; E34; E36

International Patent Class (Additional): C08K-005/42; C08L-101/00;

C09K-003/16

File Segment: CPI

?LOGOFF

07jun00 23:45:14 User009232 Session D181.2

\$23.52 0.868 DialUnits File352

\$9.99 3 Type(s) in Format 2

\$8.28 2 Type(s) in Format 5

\$18.27 5 Types

\$41.79 Estimated cost File352



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—82181

⑬ Int. Cl.³
C 09 K 3/16
C 08 K 5/42

識別記号
1 0 8

庁内整理番号
7229—4H
6911—4J

⑭ 公開 昭和55年(1980)6月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 帯電防止剤

千葉県印旛郡酒々井町東酒々井
1—1—124

⑯ 特 願 昭53—154597

⑰ 発 明 者 渡部信行

⑱ 出 願 昭53(1978)12月16日

松戸市根本内2の21

⑲ 発 明 者 太和田裕久
千葉県印旛郡四街道町栗山238
—14

⑲ 発 明 者 小野田晁治

東京都葛飾区亀有町1丁目10番
地住宅公団亀有団地13の5

⑲ 発 明 者 岡崎康久
千葉市出洲港7—1—402

⑳ 出 願 人 ミヨシ油脂株式会社

東京都葛飾区堀切4丁目66番1
号

⑲ 発 明 者 佐藤哲也

2 頁

明 細 書

1. 発明の名称 帯電防止剤

2. 特許請求の範囲

炭素数10～24の直鎖飽和脂肪酸0～70重量%およびα位に炭素数1～6のアルキル分岐鎖を有する炭素数10～24の側鎖飽和脂肪酸30～100重量%とからなる混合脂肪酸と炭素数2～30の一価アルコールとのエステルのホスホン酸又はホスホン酸ナトリウム塩を用いることを特徴とする帯電防止剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は合成樹脂物質の帯電防止剤に関し、さらに詳しくは、脂肪酸エステルのホスホン酸又はホスホン酸ナトリウム塩を用いることを特徴とする帯電防止剤に関する。

合成樹脂物質は、一般に軽く丈夫で美しく、化学変化に強いなどの特徴を有するため、我々の日常生活において照明器具、建築材料、雑貨、繊維等の分野への普及は目覚ましい。

しかし、その反面合成樹脂物質は本質的に高い

電気絶縁性を有するため静電気を帯び易く、しかも一旦静電気が発生するとなかなか放電せずに蓄積され、製品の加工成形工程中にその生産能率が低下したり、空気中の塵埃を吸引して吸塵を失い商品価値を低下させたり、人体への電撃により不快感を与えたり、またスパークによる計測器類の故障、さらには引火性有機溶媒に対する燃焼といった各種の静電気障害を引き起こし問題となつている。このような静電気障害の防止策の代表的なものとしては帯電防止剤の使用であり、界面活性剤、金属微粉、無機塩、多価アルコール等を合成樹脂物質の表面に処理したり、樹脂中に練り込んだりする方法がとられている。

しかし従来の帯電防止剤は、周囲の湿度が高い場合は比較的その効果は発揮されるものの、湿度の低下とともに帯電防止効果も低下したり、またこれらの添加により、樹脂そのものの機械強度を低下させたり、あるいは、帯電防止剤自身が、経日変化や、熱光によつて分解変質し、



効果が低下する等の欠点を有し、必ずしも十分満足の得られるものではなかつた。

そこで本発明者らは、優れた帯電防止剤の開発に鋭意研究を重ねた結果、ホスホン酸誘導体の優れた帯電防止効果に着目し（油化学/960年第9巻658~66/ページ及び工化誌/962年第65巻/579~/582/ページ参照）さらに改良及び研究を進めた結果、飽炭素数10~24の直鎖側鎖混合脂肪酸と飽炭素数2~30の一価アルコールとのエステル、ホスホン酸又はホスホン酸ナトリウム塩は、熱、光、経日変化等によつて劣化することなく、優れた帯電防止効果を発揮するとともに、樹脂中に練り込んで使用した場合でも樹脂本来の物性を低下させない等の特徴を有することを発見し、本発明に到つた。

本発明帯電防止剤に用いる混合脂肪酸とは、 α -オレフィン系をオキシ法によつて酸化して得られる飽炭素数10~24の直鎖飽和脂肪酸0~70重量部および α -一位に炭素数1~6のア

ル混合物を加水分解し、これを熱水で洗浄し無機リン酸を完全に除去してホスホン酸誘導体を得た。また上記の方法により得られたホスホン酸誘導体を5倍量のアルコールに溶解し5%アルコール性水酸化ナトリウム溶液中で中和した後、アルコールを除去してホスホン酸誘導体のナトリウム塩が得られる。

本発明帯電防止剤である直鎖・側鎖混合脂肪酸アルキルエステルのホスホン酸誘導体は、直鎖脂肪酸アルキルエステルのホスホン酸誘導体の合成に比べ同一条件ではやや反応効率が劣る欠点はあるが、三塩化リンと脂肪酸エステルの混合比を4:1~5:1、反応流速80~150 ml/min、反応温度30~50℃の条件により高収率でホスホン酸誘導体を得られ、実用上全く問題はない。

以下実施例を挙げ、本発明を更に詳細に説明するが、ここで用いたホスホン酸誘導体は、全て三塩化リンと脂肪酸エステルの混合比5:1、反応流速100 ml/min、反応温度40℃にて



アルキル分岐鎖を有する飽炭素数10~24の側鎖飽和脂肪酸30~100重量部とからなる混合物であり、一価アルコールとは、例えばエチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコールあるいはセチルアルコール、ステアシルアルコール、ベヘニルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール等の飽炭素数2~30の脂肪族飽和アルコールであり、これらは直鎖アルコールでも側鎖アルコールでもさしつかえない。本発明帯電防止剤は、上記脂肪酸とアルコールとを直接脱水縮合せしめるか、または、脂肪酸の低級アルキルエステル、例えばメチルエステルとアルコールとのエステル交換反応により、脂肪酸のアルキルエステルが容易に得られ、このエステルを油化学/960年第9巻658~66/ページに報告されている方法に準じ、三塩化リンの存在下に乾燥酸を吹き込んで得られた反

合成したものであるが、これらホスホン酸誘導体の合成条件により、本発明は限定されるものではない。

実施例1~5

A B 樹脂100重量部と表-1に示す成分よりなる本発明帯電防止剤25重量部を40℃にて混練し、厚さ1mmのシートを成形して各々の表面固有抵抗及び、シートの物性を測定した。また比較例としてバリティン酸セチルから誘導されたホスホン酸ナトリウム塩を用い実施例1~5と同一条件で成形したシート（比較例1）及び、帯電防止剤を用いずに成形したシート（比較例2）についてもシートの物性を測定した。結果を表-1に示した。また実施例1~5及び比較例1~2のシートについて相対湿度と電気抵抗との相関関係を図-1に示した。

表 - 1

	帯電防止剤成分 ¹⁾			樹脂との ²⁾ 相溶性	帯電防止性		耐薬性 ⁵⁾ (ゼー化温度)	引張り強度 ⁶⁾ (Kg/cm)
	脂肪酸部総炭素数	側鎖脂肪酸比率	アルコール部総炭素数		電気抵抗 ³⁾	半減期 ⁴⁾		
実施例 1	12~15	60%	5	良好	8×10^{10}	1.5	-34℃	387
" 2	12~15	45%	14	"	4.2×10^{10}	1.5	-35℃	390
" 3	16~19	85%	8	"	8.7×10^9	1.0	-38.5℃	389
" 4	16~19	85%	18	"	1.5×10^{11}	1.0	-39℃	393
" 5	16~19	55%	16	"	1.1×10^{10}	1.5	-36℃	389
比較例 1	16~19	0%	16	やや発汗	1.6×10^{12}	2.5	-32.5℃	378
" 2	—	—	—	—	6.5×10^{13}	∞	-25℃	394

1) 実施例 4 にはホスホン酸として、その他にはホスホン酸ナトリウム塩として用いた。

2) シートを 1 週間室温に放置した後の発汗状態を観察した。

3) 45% RH における表面固有抵抗値

4) 帯電圧 10KV での半減期

5) ASTM D-746, 57T に従い、ゼー化温度を測定した。

6) ASTM 規格に準じ、測定を行なった。

8 頁

実施例 6

総炭素数 12~15 の直鎖脂肪酸 45 重量% と α-位に炭素数 1~6 のアルキル分岐鎖を有する総炭素数 12~15 の側鎖脂肪酸 55 重量% とからなる混合脂肪酸と、総炭素数 12 のドデカノールとのエステルホスホン酸ナトリウム塩の 45 重量部をポリ塩化ビニル、ポリステレン、ポリプロピレン各々 100 重量部に対して添加し、実施例 1~5 と同様の方法に従って厚さ 1/4 のシートに成形し、その帯電防止能シートの物性を測定した。また、比較品としてポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル系帯電防止剤を添加し、成型したシートについても同様の試験を行ない、これらの結果を表-2 に示した。

表 - 2

樹脂 帯電防止剤		ポリ塩化ビニル		ポリスチレン		ポリプロピレン	
項 目		本発明品処理	比較品処理 4)	本発明品処理	比較品処理 6)	本発明品処理	比較品処理 6)
樹脂との相溶性 ¹⁾		良 好	やや発汗	良 好	やや発汗	良 好	やや発汗
帯電防止性	電気抵抗 ²⁾ (Ω)	4.9×10^{10}	5.3×10^{11}	1.4×10^{11}	9.8×10^{11}	2.1×10^{10}	1.2×10^{11}
	半減期 ³⁾ (秒)	1.5	3.5	1.0	2.0	1.5	4.0
引張り強度 ⁴⁾ (kg/cm)		418	386	435	403	230	198
5) 熱安定性	60分後	やや黄色	黄 色	やや黄色	黄 色	黄 色	黄 色
	90分後	黄 色	黄褐色	"	黄褐色	"	褐色

1) シートを1週間室温に放置した後の発汗状態を観察した。

2) 45 ϕ RHにおける表面固有抵抗値

3) 帯電圧10KVでの半減期

4) ASTM規格に準じ、測定を行なった。

5) 150 ϕ の恒温槽に試験片を入れ、60分後、90分後の色の変化を観察した。

6) ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル系帯電防止剤

10頁

実施例7

アクリル繊維、ナイロン繊維、ウレタン繊維各2 ϕ を、実施例6と同一の帯電防止剤の0.2 ϕ 水溶液180 ϕ 中に1分間浸漬した後、各試料を100 ϕ 絞りとし、乾燥器にて、80 ϕ で4時間乾燥を行ない、更に20 ϕ 、65 ϕ RHで24時間放置した後の電気抵抗を従来の帯電防止剤で処理した場合と比較を行なった。同様の試験を45 ϕ RH、30 ϕ RHにおいても行ない結果を表-3に示した。

表 - 3

			アクリル繊維		ナイロン繊維		ウレタン繊維	
			本発明品処理	従来品処理 2)	本発明品処理	従来品処理 2)	本発明品処理	従来品処理 2)
帯電防止性	表面固有抵抗値	65%RH	1.6×10^9	4.7×10^{10}	4.6×10^7	5.6×10^9	1.0×10^{10}	3.5×10^{11}
		45%RH	4.0×10^9	7.6×10^{10}	1.8×10^8	8.2×10^9	3.3×10^{10}	1.0×10^{12}
		30%RH	1.2×10^{10}	1.1×10^{11}	4.8×10^8	1.1×10^{10}	1.1×10^{11}	2.3×10^{12}
	半減期(秒) 1)		2.0	4.2	1.9	3.4	2.5	5.8

1) 帯電圧10KVとし、半減期を測定した。

2) 第4級アンモニウム塩型帯電防止剤

4 図面の簡単な説明

図-1は、各種帯電防止剤を練り込んだA B樹脂の相対湿度と表面固有抵抗との関係を示すものである。

特許出願人 ミトシ油脂株式会社
代表者 三 木 敏 行



図 1 表面固有抵抗

